chapter - 1

ठोस अवस्था

Mraks - 1+2=3 या 1+1+2=4

Date 5/10/2015

परिभाषा :-

द्रव्य की वह अवस्था जिसमें अवयवी कण जैसे परमाणु, अणु, आयन प्रबल अन्तरा आण्विक आकर्षण बलो द्वारा निकटशय संकुलित होते है ठोस अवस्था कहलाती है। अवयवी कण इतने प्रबल आकर्षण बलों से बंधे होते है कि ये लगभग स्थिर अवस्था में होते है यही कारण है कि आकार व आयतन निश्चित होते है।

ठोसो के गुण :-

(i) ठोसो का आकार, आयतन एवं द्रव्यमान निश्चित होते है।

(ii) ठोसो में अन्तरा आण्विक आकर्षण बल प्रबल होते है।

(iii) ठोसो में अन्तरा आण्विक दूरी कम होती है।

(iv) ठोस असमपीड्य और कठोर होते है।

ठोसो के प्रकार :-

यह दो प्रकार के होते है -

(i) क्रिस्टलीय ठोस :-

वे ठोस जो असमपीड्य, दृढ़, कठोर और एक निश्चित ज्यामिति वाले होते है क्रिस्टलीय ठोस कहलाते है।
इनमें कण व्यवस्थित होते है।
इनकी त्रिविमीय क्रिस्टल संरचना बाह्य बलो से विकृत नही होती है।
यह वास्तविक ठोस होते है।
Eg :- शर्करा, NaCl।

1. क्रिस्टलीय ठोस के प्रकार :-

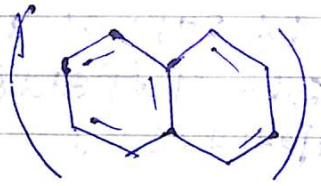
(i) आण्विक ठोस

(a) अध्रुवीय आण्विक ठोस -

इस प्रकार के ठोसो के अणु अध्रुविय होते है तथा यह आपस में दुर्बल परिक्षेपण

बल या लंडन बल द्वारा बंधे होते है।
यह मुलायम व विद्युत के अचालक होते है इनका गलनांक निम्न होता है।

Eg- आर्गन (Ar), He, H_2, Cl_2, I_2, ठोस CO_2, CCl_4, नेफ्थलीन



(b) ध्रुवीय आण्विक ठोस :-

इनमें प्रबल विद्युत आकर्षण बल पाया जाता है यह मुलायम व विद्युत के अचालक होते है यह कमरे के ताप व दाब पर गैस या द्रव अवस्था में पाये जाते है।

Eg- ठोस SO_2, ठोस HCl, ठोस HBr

(c) हाइड्रोजन बंधयुक्त आण्विक ठोस :-

यह विद्युत के अचालक होते है यह कमरे के ताप व दाब पर मुलायम व ठोस होते है।

Eg- HF, H_2O, NH_3 ।

(ii) ~~(b)~~ आयनिक ठोस :-

इसमें अवयवी कण आयन होते है यह प्रबल आयनिक बंध द्वारा बंधे होते हैं यह कठोर व प्रकृति के होते है इनमें गलनांक व क्वथनांक उच्च होते है। यह विद्युत के कुचालक होते है लेकिन जल में घोलने पर आयन मुक्त करते है। व ये आयन मुक्त करने के कारण यह विद्युत का चालन करते है।

Eg- KCl, NaCl, $MgCl_2$, KNO_3 ।

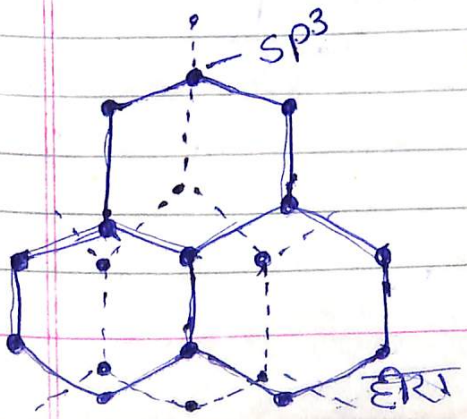
(iii) ठोस :-

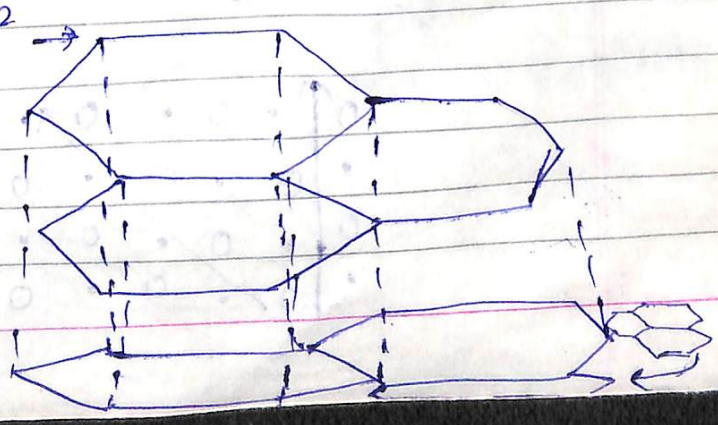
ठोस में e^- गतिशील होते है तथा क्रिस्टल

में सभी प्रवाह फैले रहते है इन e- के कारण ठोस विद्युत का प्रवाह करते है यह ठोस सुचालक होते है धातुओं में चमक, रंग, इन्ही मुक्त e- के कारण होती है।
बाह्यतम कोश को छोड़कर अंदर के समस्त कोश एवं नाभिक को संयुक्त रूप से सलंग्नित धनायन या कर्नेल कहा जाता है।
Eg- Na, mg, Fe, cd, Ag, Au, cu।

सहसंयोजक ठोस अथवा नेटवर्क ठोस :-
इसमें अवयवी कण सहसंयोजक बंधों द्वारा बंधे होते है इन प्रकार के बंधों के कारण इन ठोसों में विस्तृत अनेक रूपता पाई जाती है इन्हे विशाल अणु कहते है। यह बंध दिशात्मक व प्रबल होता है इनका गलनांक उच्च होता है यह विद्युत रोधी होते है।
Eg- हीरा, ग्रेफाइट, सिलिकन कार्बाइड।
ग्रेफाइट एक सहसंयोजक ठोस होता है यह मुलायम व विद्युत का चालक होता है इसमें कार्बन परमाणु विभिन्न परतों मे व्यवस्थित होते है और प्रत्येक परमाणु उसी परत के तीन निकटवर्ती परमाणु से सहसंयोजक बंध द्वारा जुड़ा होता है तथा चौथा e- अलग-2 परतों के मध्य उपस्थित होता है। यह गमन के लिए मुक्त होता है इस मुक्त e- के कारण ग्रेफाइट विद्युत का चालक होता है।

(2) अक्रिस्टलीय ठोस :-
वे ठोस पदार्थ जि





② अक्रिस्टलीय ठोस :-

वे ठोस पदार्थ जिनमें सम्पूर्ण क्रिस्टल में अवयवी कण निश्चित ज्यामिति में व्यवस्थित नही होते है अक्रिस्टलीय ठोस कहलाते है।

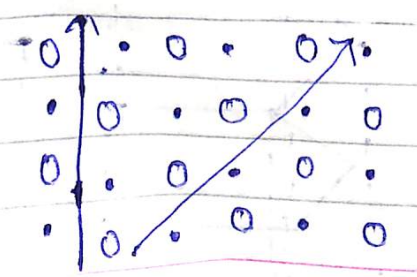
Eg - काँच, रबर, प्लास्टिक ।

क्रिस्टलीय व अक्रिस्टलीय ठोस में अंतर :-

गुण	क्रिस्टलीय ठोस	अक्रिस्टलीय ठोस
आकार	यह निश्चित ज्यामिति वाले होते है	यह अनिश्चित ज्यामिति वाले होते है
गलनांक	यह निश्चित ताप पर ही पिघलते है	यह ताप के एक परास में धीरे धीरे पिघलते है।
प्रकृति व दैशिकता	यह वास्तविक ठोस होते है यह विषम दैशिक प्रकृति के होते है।	यह आभासी ठोस या अति शीतित द्रव होते है। यह विषम दैशिक होते है
गलन ऊष्मा	इनकी गलन ऊष्मा निश्चित होती है।	इनकी गलन ऊष्मा निश्चित नही होती है।
अवयवी कण व्यवस्था में क्रम	इनकी दीर्घ परासी व्यवस्था होती है	इनकी लघु परासी व्यवस्था होती है।
	Eg - NaCl, सोडियम क्लोराइड, ZnS	Eg - काँच, रबर, प्लास्टिक

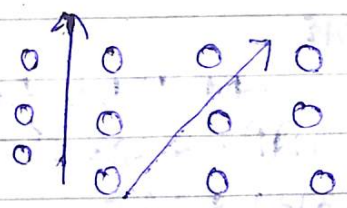
विषम दैशिकता -

क्रिस्टलीय ठोस विषम दैशिक प्रकृति के होते है इनके भौतिक गुण जैसे अपवर्तनांक विद्युतीय प्रतिरोधकता एक क्रिस्टल में भिन्न -2 दिशाओं में मापने पर भिन्न -2 मान प्रदर्शित करते है क्योंकि अलग-2 दिशाओं में कणो की व्यवस्था अलग-2 होती है जिससे भौतिक गुण भिन्न -2 प्राप्त होते है।



समदैशिकता :-

अक्रिस्टलीय ठोस समदैशिक प्रकृति के होते हैं इनके दीर्घ परास व्यवस्था नहीं होती है और सभी दिशाओं में भौतिकगुणों के मान समान होते हैं।



क्रिस्टल जालक :-

एक क्रिस्टलीय ठोस के अवयवी कणों की त्रिविम में नियमित व्यवस्था क्रिस्टल जालक या त्रिविम जालक कहलाती है

→ यदि समस्त अवयवी कण एक सरल रेखा में समान दूरी पर पुनरावृत्ती करते हैं तो यह एक विमीय जालक कहलाते हैं।

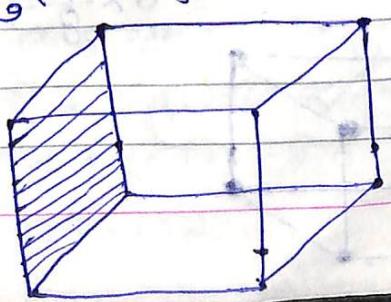
→ यदि समान अवयवी कणों के समुह की किसी तल में पुनरावृत्ती होती है तो इसे द्विविमीय जालक कहते हैं।

→ समान अवयवी कणों के समुह की त्रिविम में पुनरावृत्ती होती है तो इसे त्रिविम जालक कहते हैं।

→ केवल 14 त्रिविम जालक सम्भव हैं जिन्हें ब्रेवे जालक कहते हैं।

मात्रक कोष्ठिका या एककोष्ठिका या इकाई शैल :-

क्रिस्टल जालक में संरचना की वह छोटी से छोटी इकाई जिसे त्रिविम में बार-2 दोहराने पर क्रिस्टल संरचना प्राप्त होती है।
मात्रक कोष्ठिका या एककोष्ठिका कहलाती है।
जैसे - ईंटो से बनी हुई दिवार की मात्रक कोष्ठिका ईंट होगी।



एककोष्ठिका के प्रकार :-

(i) आद्य एककोष्ठिका :-

जब अवयवी कण एक कोष्ठिका के केवल कोनो पर उप. होती उसे आद्य एक कोष्ठिका कहते है।

(ii) केन्द्रीत एक कोष्ठिका :-

जब एक कोष्ठिका में एक या अधिक अवयवी कण कोनो के अतिरिक्त अन्य स्थितियों पर उप. हो तो उसे केन्द्रीत एक कोष्ठिका कहते है।
यह निम्न प्रकार की होती है।

(a) अन्त: केन्द्रीत एककोष्ठिका :-

वे एक कोष्ठिका जिसमें अवयवी कण कोनों में उप. कणों के अतिरिक्त उसके अन्त: केन्द्रीत में भी उप. होता है इसे अन्त: केन्द्रीत एक कोष्ठिका कहते है।

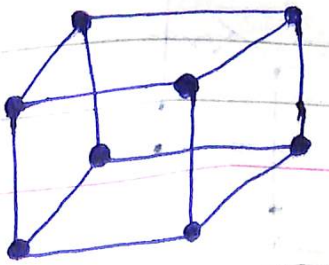
(b) फलक केन्द्रीत एक कोष्ठिका :-

वे एक कोष्ठिका जिसमें अवयवी कण कोनो के अतिरिक्त प्रत्येक फलक के केन्द्र पर भी उप. होती उसे फलक केन्द्रीत एक कोष्ठिका कहते है।

एक कोष्ठिका में अवयवी कणों की संख्या -

आद्य घनीय एक कोष्ठिका (Simple cubic unit Cell) :-

इसमें परमाणु या अवयवी कण केवल कोनों पर उप. होते है।
किसी का प्रत्येक परमाणु 8 निकटवर्ती एक कोष्ठिका के मध्य सहभागी होता है अर्थात, प्रत्येक का योगदान $1/8$ होता है।
अत: कुल अवयवी कण $= 8 \times \frac{1}{8} = 1$

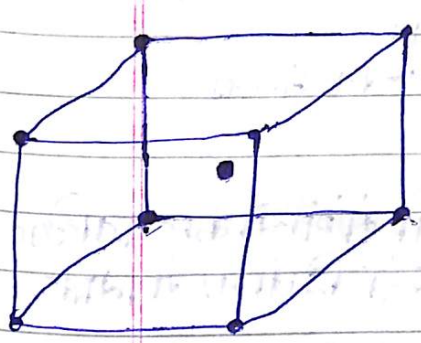


अन्तः केन्द्रीत घनीय एकक कोष्ठीका (BCC) :-

इसमें घन के 8 कोनो पर 8 अवयवी कण उपस्थित होते है जिनका योगदान निम्न होता है - $8 \times \frac{1}{8} = 1$

तथा घन के केन्द्र पर एक अवयवी कण होता है जिसका योगदान 1 होता है।

अतः कुल अवयवी कण = $8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1$



$= 1 + 1$

$= 2$

फलक केन्द्रीत घनीय एकक कोष्ठीका (fcc) :-

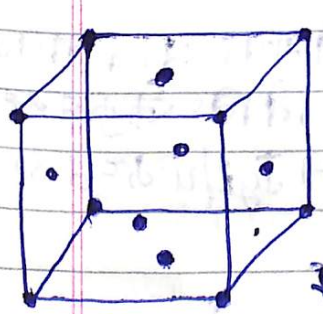
इसमें घन 8 कोनो पर 8 अवयवी कण उप. होते है जिनका योगदान निम्न होता है - $8 \times \frac{1}{8} = 1$

तथा घन के सभी फलको पर एक अवयवी कण पाया जाता है

$6 \times \frac{1}{2} = 3$

अतः कुल अवयवी कण = $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 1 + 3$

$= 4$



निबिड संकुलित संरचना :-

यदि समान आकार के गोलो को एक समतल सतह पर इस प्रकार व्यवस्थित किया जाए की एक निश्चित स्थान में अधिक से अधिक गोले समा सके तथा कणो के मध्य न्युनतम स्थान रहे इस प्रकार के संकुलन को निबिड संकुलन कहा जाता है।

एक विमा में निबिड संकुलन-

इसमें गोलो को एक पंक्ति में एक-दूसरे को स्पर्श करते हुए व्यवस्थित किया जाता है।
इसमें प्रत्येक गोला दो निकटवर्ती गोलों के सम्पर्क में होता है तथा एक कण के निकटतम गोलो की संख्या को उसकी उपसंहसंयोजन संख्या कहते है अतः एक विमीय निबिड संकुलित व्यवस्था में उपसंहसंयोजन संख्या 2 होती है।

उपसंहसंयोजन संख्या = 2
या
समन्वय संख्या

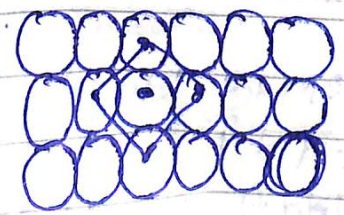
द्वि विमा में निबिड संकुलन -

जब दो दिशाओं में गोलो को व्यवस्थित करके निबिड संकुलन बनाया जाता है तो इसे द्विविमा में निबिड संकुलन कहते है यह दो प्रकार का होता है।

(i) द्विविमीय वर्ग निबिड संकुलन -

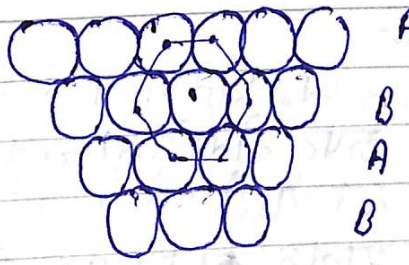
प्रथम पंक्ति के गोलो पर द्वितीय पंक्ति इस प्रकार रखी जाती है कि वह पंक्ति के गोलों के ठीक ऊपर हो इससे दोनो पंक्तियों के गोले क्षैतिज (क्रमशः) रूप एवं ऊर्ध्वाधर रूप से एक ही लाइन में होते है।
इस कारण प्रत्येक गोला 4 निकटवर्ती गोलो के सम्पर्क में रहता है अतः इसकी उपसंहसंयोजन संख्या 4 होती है।
यदि इन निकटतम चारो गोलो के केन्द्रको को मिलाया जाये तो एक वर्ग प्राप्त होता है इसी कारण इसे द्वितीय वर्ग निबिड संकुल कहते है सभी पंक्तियां समान होने के कारण इसे AAA Type कहते है।

4



(ii) द्विविमीय षट्कोणीय निबीड संकुलन (HCP) :-

इसमें द्वितीय पंक्ति प्रथम पंक्ति के अवनमन छिद्र में स्थित होती है तथा तीसरी पंक्ति द्वितीय पंक्ति के अवनमन छिद्र में स्थित होती है जिस कारण प्रथम पंक्ति व तीसरी पंक्ति एक ही लाइन में आ जाती है। प्रथम व तीसरी पंक्ति समान होने के कारण यदि हम इसे 'A' कहे तो तथा द्वितीय पंक्ति भिन्न होने के कारण हम इसे 'B' कहे तो यह संरचना ABAB type के समान प्राप्त होती है।
अतः इसमें प्रत्येक गोला 6 निकटवर्ती गोलो के सम्पर्क में रहता है अतः यदि इसकी उपसंयोजक संख्या 6 होती है।
यदि इन निकटम 6 गोलो के केन्द्रों को आपस में मिलाने पर एक षट्कोण प्राप्त होता है इस कारण इसे द्विविमीय षट्कोणीय निबीड संकुल कहते है।
षट्कोणीय निबिड संकुलन में रिक्त स्थान कम होने के कारण इसकी दक्षता वर्ग निबिड संकुलन से अधिक होती है।
यदि इस संरचना को देखा जाए तो रिक्त स्थान त्रिकोणीय आकृति के होते है जो दो प्रकार के होते है जिन्हें उर्ध्वमुखी तथा अधोमुखी कहते है।



A
B
A
B

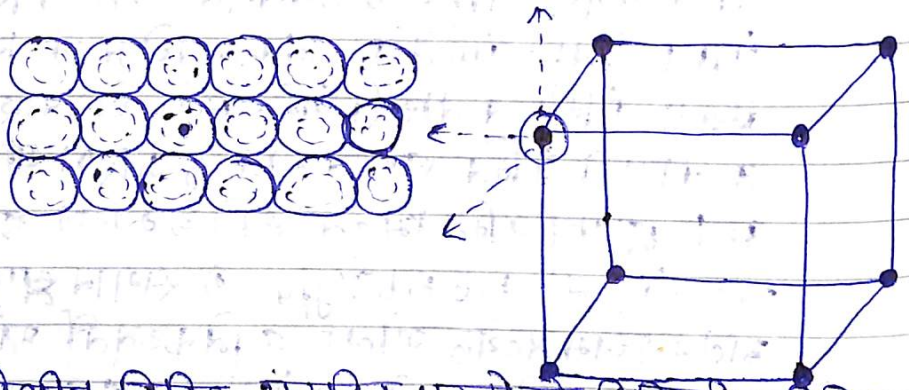
त्रिविमीय में निबिड संकुलन द्विविमीय परतो पर तीसरी पंक्ति रखने पर त्रिविमीय संरचना प्राप्त होती है।

(i) द्विविमीय वर्ग निबिड संकुलन से त्रिविमीय निबिड संकुलन या सरल घनीय जालक संरचना :-

जब ऊपरी परत के गोले प्रथम परत के गोलो के ठीक ऊपर होते है इससे दोनों परतों के गोले क्षैतिज व उर्ध्वाधर एक ही लाइन में होते है अतः सभी परते समान होती है।

इसे AAA द्विविमीय की संरचना कहते हैं इससे सामान्य घनीय जालक या आद्यत घनीय जालक प्राप्त होता है इसकी समन्वय संख्या 6 होती है

द्विविमीय षट्कोणीय निबिड संकुलित परतो से त्रिविमीय निबिड संकुलित संरचना :-



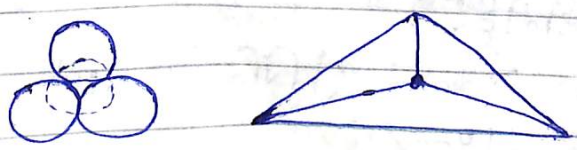
द्वितीय परत को प्रथम परत के ऊपर रखना :-

जब द्वितीय परत को प्रथम परत के ऊपर इस तरह से व्यवस्थित किया जाता है कि वह प्रथम परत से बने छिद्र को ढके लेकिन प्रथम परत के समस्त छिद्र दूसरी परत से नहीं ढकते है इस कारण दो रिक्तियों का निर्माण होता है जिन्हें चतुष्फलकीय रिक्तिया व अष्टफलकीय रिक्तियाँ कहते है,

(a) चतुष्फलकीय रिक्तियां :-

जब द्वितीय परत का गोला प्रथम परत की रिक्तियों के ठिक ऊपर होता है तो चतुष्फलकीय रिक्तियों का निर्माण होता है यदि इन चारो गोलो के केन्द्र को आपस में मिलाया जाए तो एक चतुष्फलक का निर्माण होता है

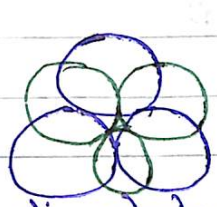
(b) अष्टफलकीय रिक्तिया -

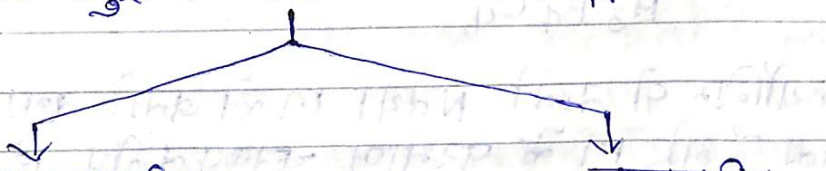


इस प्रकार का रिक्तियों का निर्माण

तब होता है जब द्वितीय परत के त्रिकोणीय छिद्र प्रथम परत के त्रिकोणीय छिद्र के ठिक ऊपर होते है यहे त्रिकोणीय छिद्र एक-दुसरे पर अतिव्यापित नही होते है क्योंकि एक त्रिकोणीय छिद्र उर्ध्वमुखी है तो दुसरा त्रिकोणीय छिद्र अधोमुखी है।

यदि निबिड संकुल में गोलो की संख्या N होतो





- अष्टफलकीय रिक्तिया = N
- चतुष्फलकीय रिक्तिया = 2N

N = अवयवी कणों की संख्या।

प्रश्न- एक यौगिक में X तथा Y परमाणु है Y अणु CCP बनाता है तथा X अणु सभी अष्टफलकीय रिक्तियां भरता है तो यौगिक का सुत्र क्या होगा?

$\because CCP = FCC = 4$

Ans.

X : Y

अष्टफलकीय : CCP या FCC

~~4~~ : ~~4~~

1 : 1

XY

प्रश्न- तत्व-B HCP बनाता है तथा A $\frac{2}{3}$ चतुष्फलकीय रिक्तिया भरता है तो यौगिक का सुत्र बताइए?

Ans.

A : B

चतुष्फलकीय : HCP

$12 \times \frac{2}{3}$: 6

~~8~~ : ~~6~~

4 : 3

A_4B_3

प्रश्न- एक यौगिक में C तत्व CCP बनाता है तथा A अणु $\frac{3}{4}$ अष्टफलकीय रिक्तिया तथा B अणु $\frac{1}{2}$ चतुष्फलकीय रिक्तिया भरता है तो अणु का रासायनिक सूत्र बताइए?

Ans-

$A : B : C$

अष्ट॰ : चतु॰ : CCP

$\cancel{4} \times \frac{3}{\cancel{4}} : \cancel{8} \times \frac{1}{\cancel{2}} : 4$

$3 : 4 : 4$

$A_3 B_4 C_4$

एक यौगिक दो तत्वों N तथा M से बना है तथा N CCP संरचना बनाता है और M के परमाणु चतुष्फलकीय रिक्तियो के $\frac{1}{3}$ भाग को अध्यासीत करते है तो यौगिक का सूत्र क्या होगा?

$M : N$

चतुष्फलकीय : CCP

$8 \times \frac{1}{3} \times 3 : 4 \times 3$

~~$M_{\frac{8}{3}} N_4$~~

$\cancel{8} : \cancel{12}$

$2 : 3$

$M_2 N_3$

प्रश्न-1 एक यौगिक सटकोणीय निबिड संकुलित संरचना (HCP) बनाता है इसके 0.5 mol में कुल रिक्तियो की संख्या कितनी होगी तथा इनमें से कितनी रिक्तिया चतुष्फलकीय होगी?

Ans- $mol = \frac{N_0}{N_A}$ $\frac{\text{कणों की संख्या}}{\text{आवोगाद्रो की संख्या}}$

(ii) द्वितीय परत के ऊपर तृतीय परत को रखना-

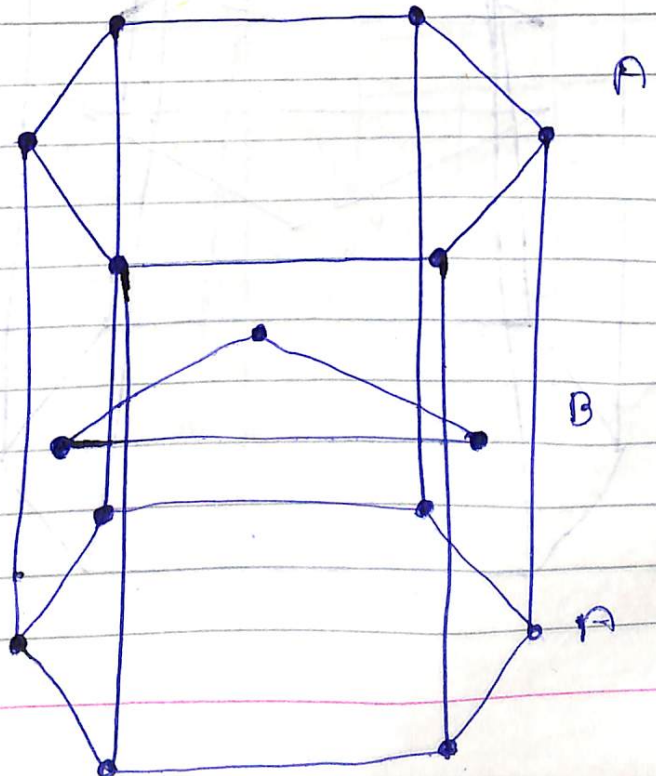
द्वितीय परत के ऊपर तृतीय परत को रखने की दो सम्भावनाएं है।

(a) चतुष्फलकीय रिक्तियों का आच्छादन :-

जब द्वितीय परत के चतुष्फलकीय रिक्तियों के ऊपर तृतीय परत रखी जाती है तो वे प्रथम परत के साथ एक ही लाइन में होते है अतः A के ऊपर B व उसके ऊपर A अर्थात् एकान्तर परतों में पुनरावृत्ती होती है इसे ABABAB Type संरचना कहते है तथा इस संरचनाओं को षट्कोणीय निबिड संकुलित संरचना (HCP) कहते है।

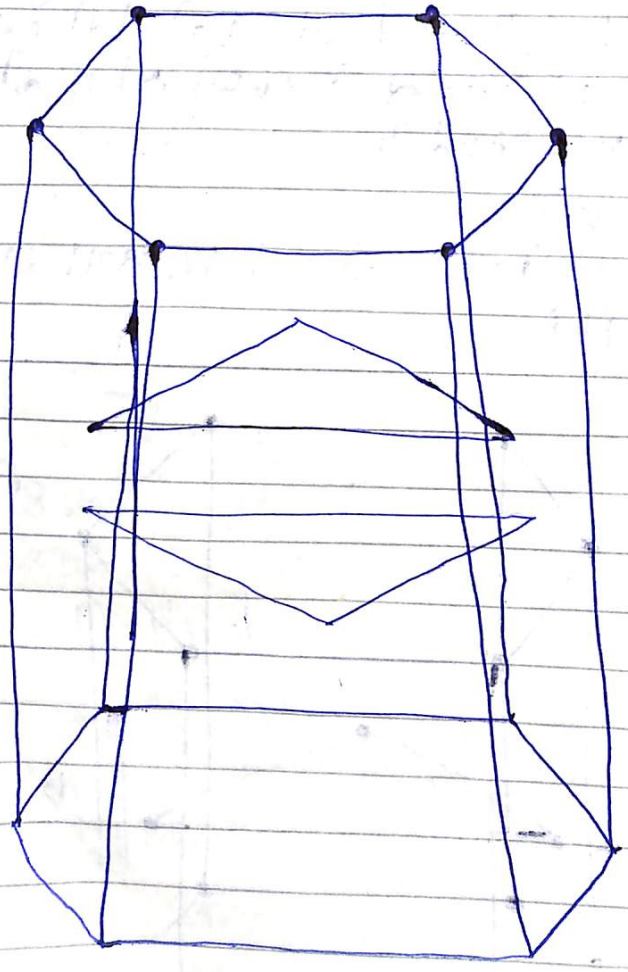
उदा:- Mg व Zn

इसकी उपसहसंयोजन संख्या 12 तथा संकुलन क्षमता या दक्षता 74% होती है।



अष्टफलकीय रिक्तियों का आच्छादन -

जब तृतीय परत के गोले द्वितीय परत पर इस प्रकार व्यवस्थित होते है कि व अष्टफलकीय रिक्तियों को आच्छादित करते है इस कारण प्रथम परत व ~~द्विती~~ तृतीय परत एक ही लाइन में नहीं होते है अत: तृतीय परत को C परत कहा जाता है चतुर्थ परत परत के साथ पुनरावर्ति होती है अत: इसे ABCABC प्रकार की संरचना कहते है इसे घनिय निबिड संकुलित संरचना (CCP) अथवा फलक केन्द्रित घनिय संरचना (FCC) कहते है इसकी उपसंहसंयोजन संख्या 12 व संकुलन दक्षता 74% होती है। Eg:- Cu व सिल्वर।



चतुष्क फलकीय व अष्टफलकीयों का स्थान-

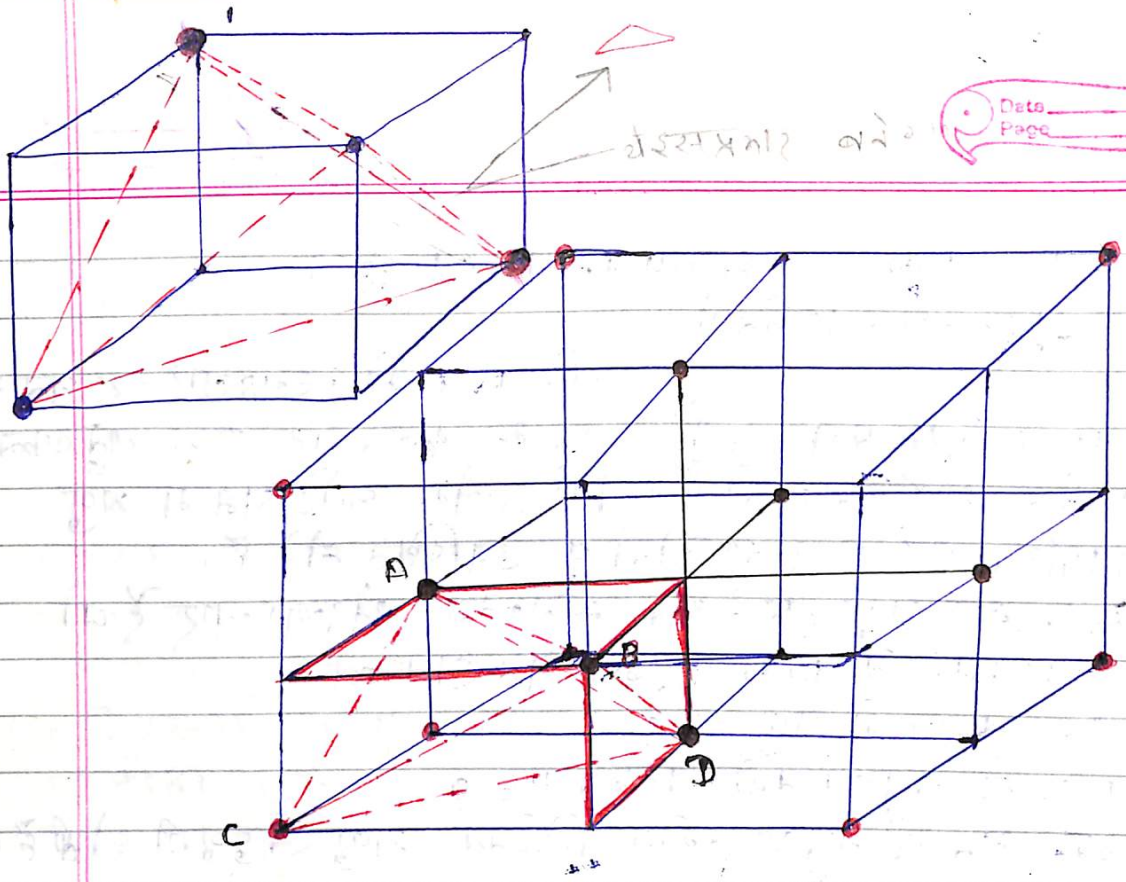
चतुष्फलकीय रिक्तियां :-

यदि FCC को हम 8 छोटे-2 घन मे बाटते है तो प्रत्येक छोटे घन के केन्द्र पर एक चतुष्फलकीय रिक्ति उपस्थित होती है क्योंकि प्रत्येक छोटे घन में अणु विपरित एवं एकान्तर कोनो पर उपस्थित होते है।
अतः कुल अणु चार है अतः समन्वय संख्या चार है जो चतुष्फलक के कोनो पर उपस्थित होते है।

अतः FCC मे अणु = 4

FCC में चतुष्फलकीय रिक्तिया = 8

अतः घन में चतुष्फलकीय रिक्तिया अणु से दुगुनी होती है।



अष्टफलकीय स्थितियों का निर्धारण:-

यह निम्न प्रकार उप. होती है

घन के केन्द्र पर + किनारे के केन्द्र पर

↓ ↓

संख्या × सहभाजित घन की संख्या + संख्या × सहभाजित घन की संख्या

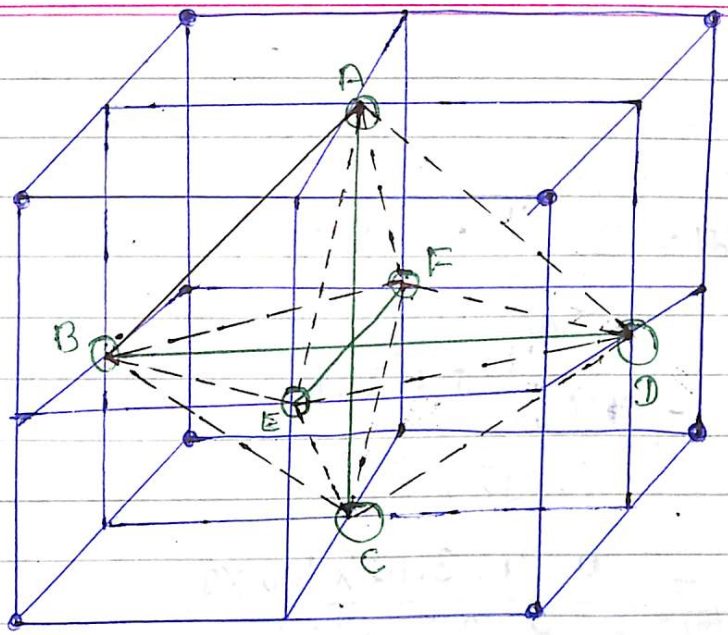
$1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4}$

$1 + 3$

4

अतः FCC में 4 अष्टफलकीय स्थितियां होती है जो कि FCC में अणुओं की संख्या के समान होती है।

घन का केन्द्र 6 फलक केन्द्र से घिरा रहता है इस कारण अष्टफलक का निर्माण होता है।

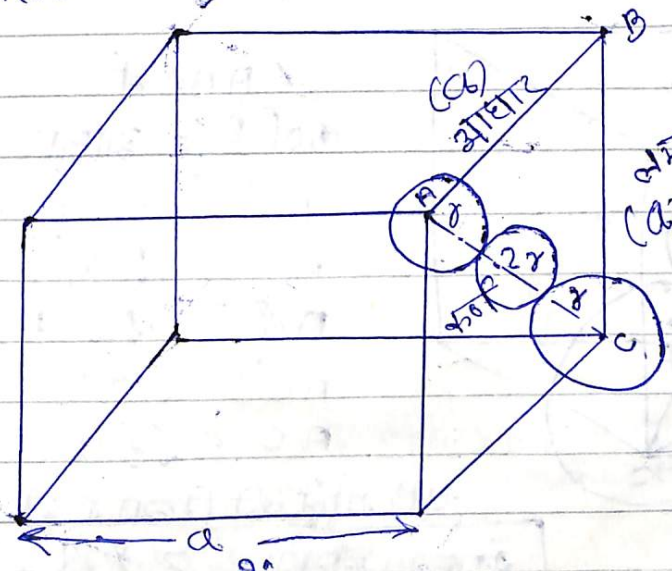


Imp.

संकुलन क्षमता :-

किसी भी कण का वह प्रतिशत जो कणों द्वारा भरा रहता है या सम्पुरित रहता है संकुलन क्षमता कहलाता है

(1) HCP तथा FCC :-



दोनो की संकुलन क्षमता समान होती है अतः FCC के लिए

$AC = \sqrt{2}a$

यदि गोले की त्रिज्या r हो तो

$AC = 4r$

$AC = \sqrt{2}a$

$4r = \sqrt{2}a$

$a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$

$a = \frac{2 \times 2r}{\sqrt{2}}$ | $2 = \sqrt{2} \times \sqrt{2}$

$a = \frac{2 \times \sqrt{2} \times \sqrt{2} r}{\sqrt{2}}$

* $a = 2\sqrt{2}r$ *

ΔABC में

$कर्ण^2 = आधार^2 + लम्ब^2$

$AC^2 = AB^2 + BC^2$

$AC^2 = a^2 + a^2$

$AC^2 = 2a^2$

$$r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

संकुलन क्षमता $= \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3 \times 100}{a^3}$

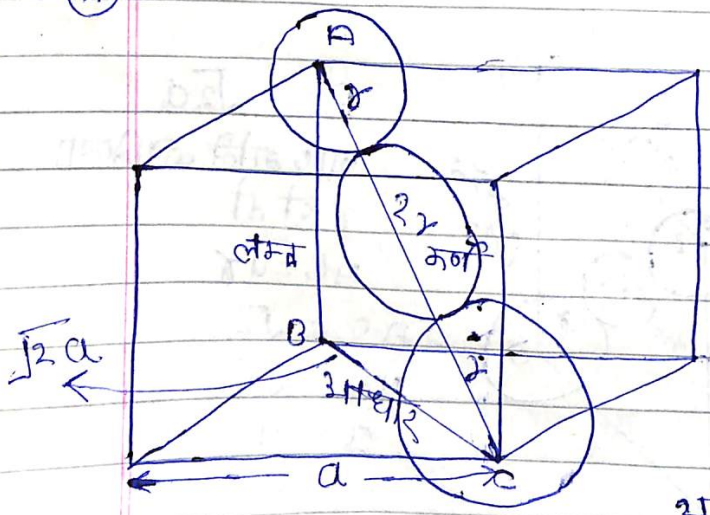
$= \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3 \times 100}{(2\sqrt{2}r)^3}$

$= \frac{4 \times 4 \times 3.14 \times 100 \times r^3}{8 \times 2\sqrt{2}\, r^3 \times 3}$

$= \frac{3.14 \times 100}{1.1414 \times 3}$

$= 74\%$

(11) BCC काय केन्द्रित घनीय संरचना :-



पाइथागोरस प्रमेय से

ΔABC में

कर्ण^2 = आधार^2 + लम्ब^2

$AC^2 = BC^2 + AB^2$

$AC^2 = (\sqrt{2}a)^2 + a^2$

$AC^2 = 2a^2 + a^2$

$AC^2 = 3a^2$

$AC = \sqrt{3}a$

$AC = 4r$

$4r = \sqrt{3}a$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

$$r = \frac{\sqrt{3}a}{4}$$

यदि गोले की त्रिज्या r हो तो

संकुलन क्षमता $= \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3 \times 100}{a^3}$

$= \frac{2 \times 4 \times 3.14 \times 100 \times r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 \times 3}$

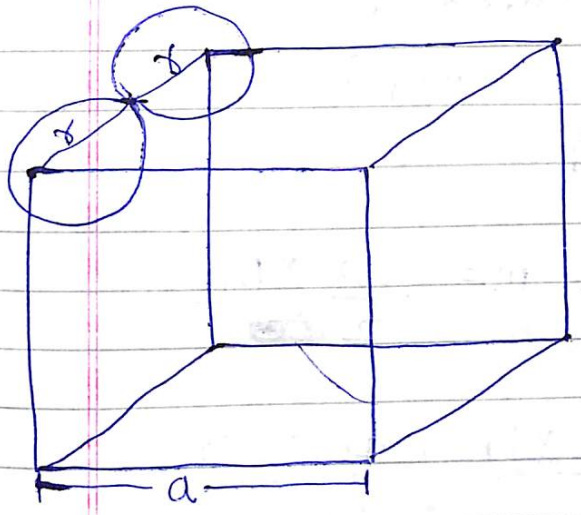
$= \frac{2 \times 4 \times 3.14 \times 100 \times 3\sqrt{3}\, r^3}{8 \times 64 r^3 \times 3}$

$$= \frac{3.14 \times 100 \times 1.732}{8}$$

$= 68\%$

सरल घनिय जालक में संकुलन क्षमता :-

$a = 2r$



$r = \frac{a}{2}$

$$\text{संकुलन क्षमता} = \frac{Z \times \frac{4}{3}\pi r^3 \times 100}{a^3}$$

$$= \frac{1 \times 4 \times 3.14 \times 100 \times r^3}{(2r)^3 \times 3}$$

$$= \frac{4 \times 3.14 \times 100 \times r^3}{8r^3 \times 3}$$

$$= \frac{3.14 \times 100}{6} = 52.4$$

एकक कोष्ठिका के घनत्व की गणना या घनत्व की गणना :-

$$d = \frac{Z \times m}{a^3 \times N_A}$$

$\text{मोल} = \frac{N_0}{N_A}$

$N_0 = \text{मोल} \times N_A$

d = घनत्व

m = अणुभार

Z = अवयवी कणों की संख्या

a = कोर की लम्बाई

N_A = आवोगाद्रो संख्या

प्रश्न- सोना (परमाणु त्रिज्या = 0.144 Nm) फलक केन्द्रित एकक कोष्ठिका में क्रिस्टलीकृत होती है तो इस कोष्ठिका के कोर की लम्बाई ज्ञात किजिए?

Ans. $a = 2\sqrt{2}\, r$

$a = 2 \times 1.1414 \times 0.144$

$= 0.407 nm$

प्रश्न- चाँदी का क्रिस्टलीकरण FCC जालक होता है यदि इसकी कोष्ठिका के कोरो की लम्बाई $4.07 \times 10^{-8} cm$ तथा घनत्व $10.5 cm^{-3}$ हो तो चाँदि का परमाण्विक द्रव्यमान ज्ञात किजिए?

Ans. $d = 10.5 cm^{-3}$ $a = 4.07 \times 10^{-8} cm$

$N_A = 6.023 \times 10^{23}$ $m = ?$

$$d = \frac{z \times m}{a^3 \times N_A} \Rightarrow m = \frac{d a^3 \times N_A}{z}$$

$$m = \frac{10.5 cm^{-3} \times 6.023 \times 10^{23} \times 4.07 \times 10^{-8} cm}{4}$$

$$= \frac{4263.90 \times 10^{-24} \times 10^{23}}{4} = \frac{4263.90 \times 10^{-1}}{4}$$

$m = 106.59 gm \cdot mol^{-1}$

प्रश्न- कॉपर FCC जालक के रूप में क्रिस्टलीकृत होते है जिसके कोर की लम्बाई $3.61 \times 10^{-8} cm$ है यह दर्शाइए की गणना किए गए घनत्व के मान तथा मापे गए घनत्व के मान $8.92 gm\ cm^{-3}$ में समानता है।

Ans.

प्रश्न - नियोबियम का क्रिस्टलीकरण अन्तः केन्द्रित घन्य संरचना (BCC) में होता है यदि इसका घनत्व 8.55 $gm\ cm^{-3}$ हो तो इसके परमाण्विक द्रव्यमान 93 U का प्रयोग करके परमाणु त्रिज्या की गणना किजिए?

ठोसो में अपूर्णताएँ या क्रिस्टल दोष:-

वह क्रिस्टल जिसमें अवयवी कणों की व्यवस्था पूर्णतः नियमित होती है तथा अवयवी कण क्रिस्टल जालक में निश्चित बिंदुओं पर उपस्थित होते है तो वह आदर्श क्रिस्टल कहलाता है आदर्श क्रिस्टल के अवयवी कणों कि शुन्य केल्विन पर एन्ट्रोपी शुन्य होती है।

शुन्य केल्विन से ऊपर किसी भी ताप पर क्रिस्टल अपनी परम व्यवस्था से कुछ विचलित हो जाते है जिससे क्रिस्टल में अपूर्णता या दोष उत्पन्न हो जाता है यह दोष अवयवी कणो की व्यवस्था में अनियमितताएँ है पुनः अनियमितताओं को क्रिस्टल दोष कहते है यह निम्न प्रकार के होते है-

(1) बिन्दु दोष या बिन्दु त्रुटि :-

एक परमाणु या बिन्दु के चारो ओर अनियमितता बिन्दु दोष कहलाता है।

या

यह दोष अवयवी कणों के अपने अनियमित स्थान से लुप्त हो जाने के कारण उत्पन्न ~~करने~~ होता है बिन्दु दोष कहलाता है

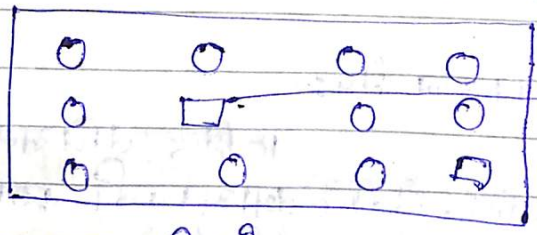
यह निम्न प्रकार का होता है

(i) स्टाइकियो मितिय दोष :-

वे यौगिक जिनमें धनायन व ऋणायन का अनुपात अणु सूत्र के अनुरूप होता है स्टाइकियोमितिय अनुपात कहलाता है।
इसमें आयन अनियमित व्यवस्थित रहते है। या अपने नियमित स्थान पर उपस्थित नही होते है तो उत्पन्न दोष स्टाइकियोमितिय दोष कहलाता है इसे अन्तर या ऊष्मा गतिक दोष भी कहते है।

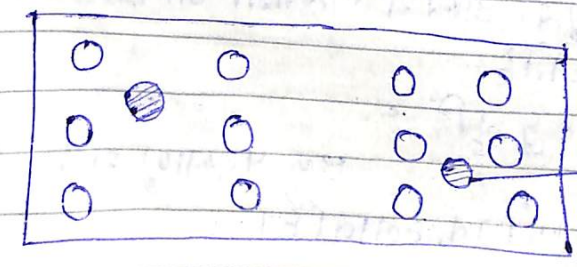
(ii) रिक्तिका दोष :-

जब कुछ जालक स्थान रिक्त होते है तब क्रिस्टल में रिक्तिका दोष उत्पन्न होते है इससे पदार्थ का घनत्व कम हो जाता है यह दोष पदार्थ को गर्म करने पर भी उत्पन्न होता है।



(iii) अन्तरा काशी दोष :-

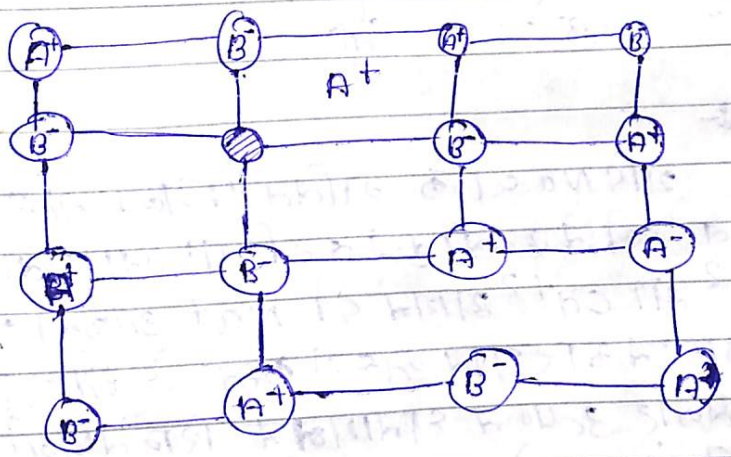
जब अवयवी कण (परमाणु या अणु) अन्तरा काशी स्थल पर पाए जाते है तो अन्तराकाशी दोष उत्पन्न करते है। इस दोष से पदार्थ का घनत्व बढ़ता है।
यह दोष अन्न आयनिक ठोसों में पाया जाता है।
Eg :- SiO_2 , ग्रेफाइट



(iv) फ्रेंकल दोष :-

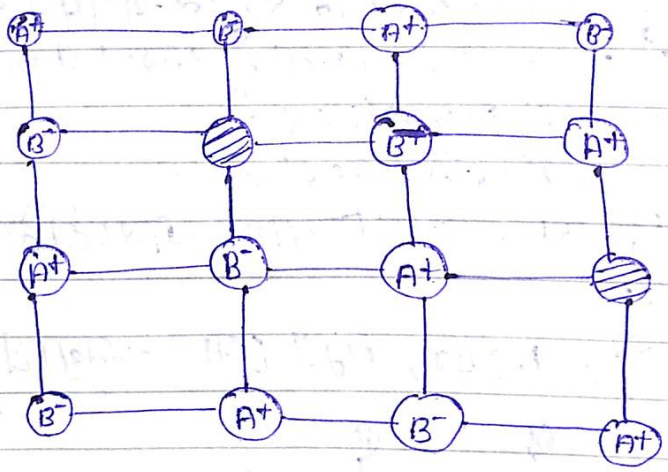
यह दोष आयनिक ठोसों में पायी जाती है।

जब धनायन अपने वास्तविक स्थान से विस्थापित हो जाता है और अन्तराकाशी स्थान में आ जाता है तो इसे फ्रेंकल दोष कहते है इसे विस्थापन दोष भी कहते है।
इस दोष में घनत्व अपरिवर्तित रहता है।
यह दोष उन आयनिक ठोस द्वारा दिखाया जाता है जिनके आकार में अधिक अन्तर हो।
Eg:- ZnS, AgCl, AgBr, AgI (सामान्यतया d-Block तत्वों में)



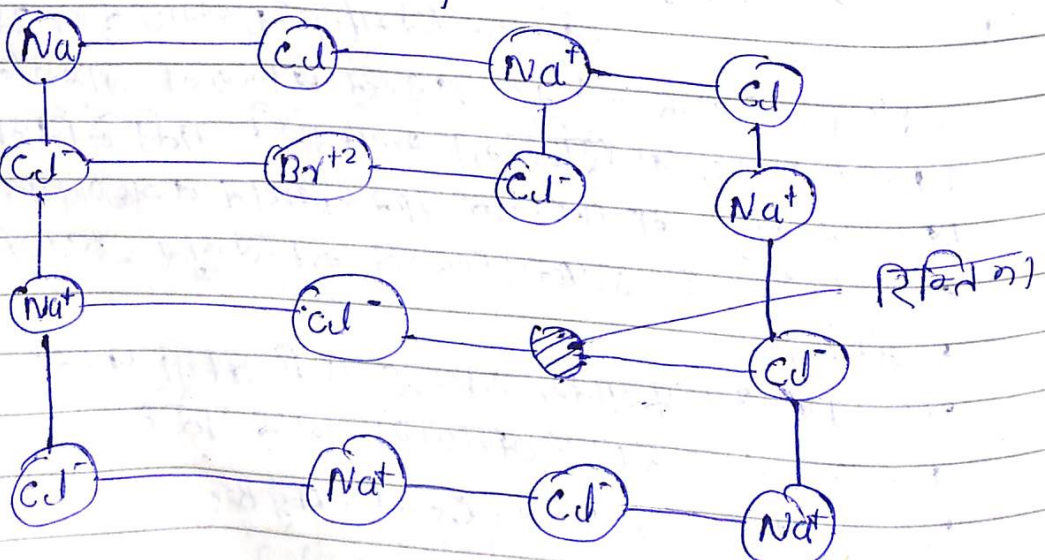
(d) शॉटकी दोष :-
क्रिस्टल निर्माण के समय कुछ आयन अपना निश्चित स्थान छोड़कर क्रिस्टल जालक से बाहर निकल जाते है। जिससे जालक में रिक्ति का उत्पन्न हो जाती है जिसे छिद्र कहते है। क्रिस्टल जालक में को छोड़ने वाले धनायन व ऋणायन की संख्या समान होती है इसलिए क्रिस्टल की विद्युत उदासीनता बनी रहती है।
यह दोष उन आयनिक ठोस द्वारा दिखाया जाता है जिनमें धनायन व ऋणायन के आकार लगभग समान होते है।
Eg- NaCl, KCl, CsCl, AgBr

AgBr फ्रेंकल व शॉटकी दोष दोनो दिखाता है।
यदि आकार में अन्तर लगभग बराबर है तो शॉटकी दोष तथा यदि समन्वय संख्या कम होती है तो फ्रेंकल दोष उत्पन्न होता है।



(ii) अशुद्धता दोष :-

यदि NaCl के गलित में अल्प मात्रा में $SrCl_2$ या $CdCl_2$ मिला दे व उसे क्रिस्टलीकृत कर दिया जाए तो Na^+ के कुछ स्थान Sr^{+2} या Cd^{+2} आयन दो Na^+ आयनों को प्रतिस्थापित करता है यह एक आयन का स्थान ग्रहण करता है और दूसरा स्थान रिक्त रहता है इस प्रकार उत्पन्न धनायन रिक्तिकाओं की संख्या Cr^{+2} आयनों की संख्या के बराबर होती है।
Eg - $CdCl_2$, $CrCl_2$ |



(iii) नॉन स्टाइकियोमितिय दोष :-

इसमें ऋणायन व धनायन का अनुपात

उस यौगिक के अणुसूत्र द्वारा प्रदर्शित अनुपात के बराबर नहीं होते हैं नॉन स्टाइकियोमितिय यौगिक कहलाते हैं।

इनमें धनायन की संख्या निश्चित अनुपात से अधिक या कम हो सकती है परन्तु क्रिस्टल विद्युत उदासीन होता है जबकि अतिरिक्त e^- की उपस्थिति या अतिरिक्त ~~कक्षाओं~~ धनावेश आ जाने से संतुलित होता है।

यह दो प्रकार का होता है :

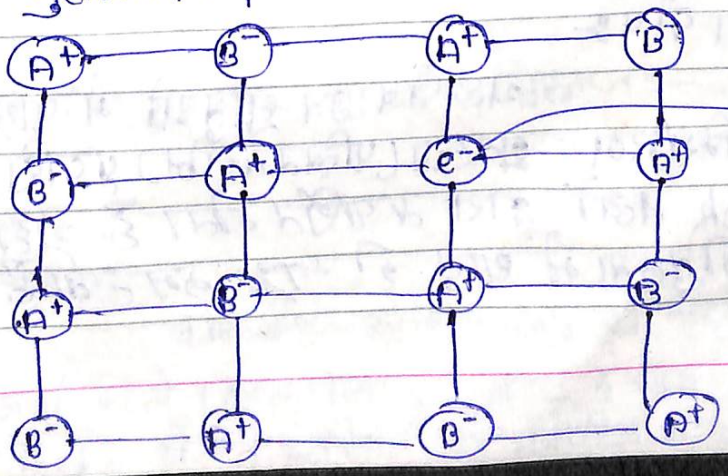
(i) धातु आधिक्य दोष :-

(a) ऋणायनिक रिक्तिका के कारण धातु आधिक्य दोष :-

जब NaCl क्रिस्टल को सोडियम वाष्प के वातावरण में गर्म करते हैं तो Cl परमाणु क्रिस्टल की सतह पर जमा हो जाते हैं तथा क्लोराइड आयन क्रिस्टल की सतह से विसरित होकर सोडियम परमाणु के साथ जुड़कर NaCl बना लेता है और एक e^- जो कि Na के Na^+ में बदलने के कारण उत्पन्न होता है वह क्रिस्टल के ऋणायनिक स्थान को ग्रहण कर लेता है। इस कारण से क्रिस्टल में सोडियम का आधिक्य हो जाता है। अयुग्मित e^- द्वारा भरी ऋणायनिक रिक्तिकाओं को F केन्द्र (रंग केन्द्र) या फारबेन सेंटर कहते हैं।

इस F केन्द्र के कारण क्रिस्टल को रंग मिलता है क्योंकि जब प्रकाश इन e^- पर पड़ता है तो यह ऊर्जा अवशोषित कर उत्तेजित हो जाते हैं जिससे रंग उत्पन्न होता है।

Eg :- NaCl का पीला रंग, KCl का बैंगनी रंग, $LiCl_2$ का गुलाबी रंग।



(b) अतिरिक्त धनायन की अन्तराकाशी स्थलो पर उपस्थिति से धातु आधिक्य दोष :-

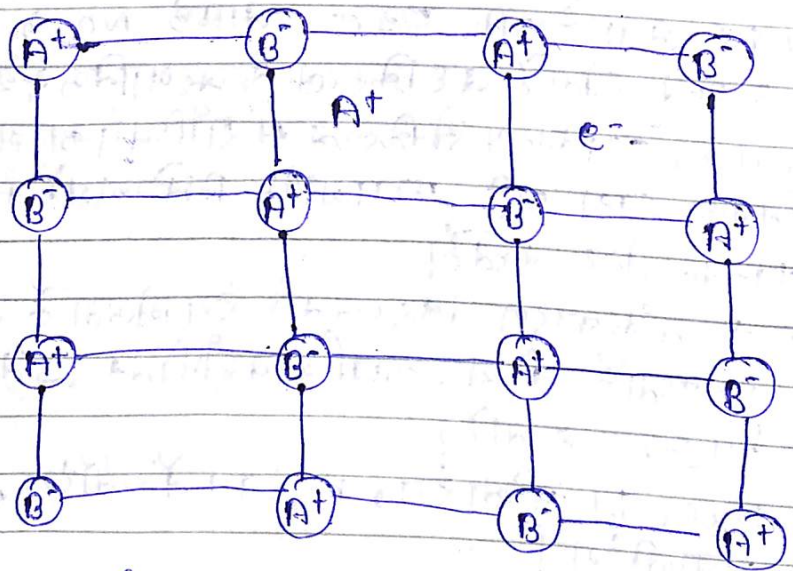
इस दोष में धनायन अन्तराकाशी स्थान को ग्रहण कर लेता है ।

Eg- कमरे के ताप पर ZnO का रंग सफेद होता है परन्तु गर्म करने पर यह पिले रंग का हो जाता है क्योंकि इसमें से O_2 निकल जाती है।

$Zn | Zn^{+2} || Cu^{+2}$

$ZnO \xrightarrow{\Delta} Zn^{+2} + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$

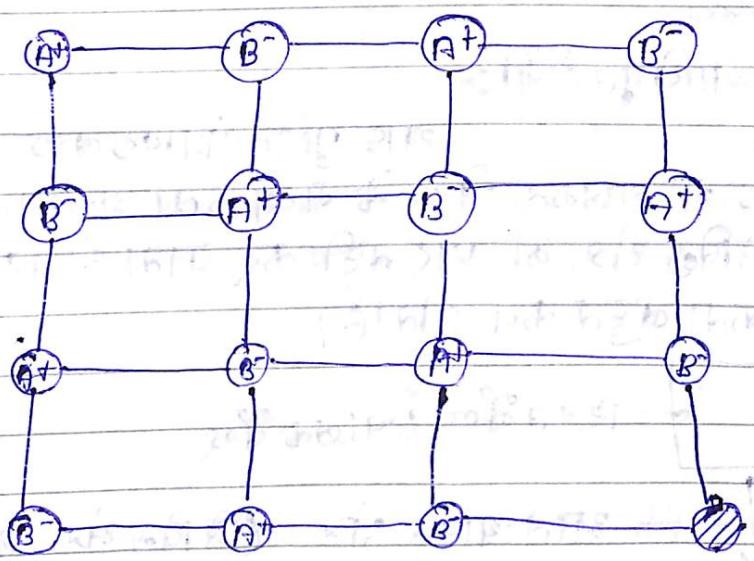
क्रिस्टल में जिंक आधिक्य में होता है एवं यह अन्तराकाशी स्थल को ग्रहण कर लेता है आवेश संतुलन हेतु e^- भी अन्तराकाशी स्थल में आ जाते है।



(ii) धातु न्युनता दोष :-

यह दोष उन धातुओं में पाया जाता है जो भिन्न-2 ऑक्सीकरण अवस्था (परिवर्तनशील) प्रदर्शित करते है सामान्यतः यह d-Block तत्वों द्वारा प्रदर्शित होता है यहां स्टाइकियोमितीय अनुपात की तुलना में धातु की मात्रा कम होती है।

इस प्रकार के क्रिस्टल में कुछ धातु आयन क्रिस्टल से बाहर चले जाते हैं विद्युत उदासीनता बनाये रखने के लिए अन्य धातु आयन अपनी ऑक्सीकरण अवस्था में वृद्धि कर लेते हैं।
Eg- $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$ में



विद्युतीय गुण :-
चालकता के आधार पर ठोस निम्न होते हैं-

(i) चालक :-
इनकी परास 10^4 से $10^7 \Omega^{-1}m^{-1}$ होती है।

(ii) विद्युतरोधी :-
इसकी परास 10^{-20} से $10^{-10} \Omega^{-1}m^{-1}$ होती है।

(iii) अर्द्धचालक :-
इसकी परास 10^{-6} से $10^4 \Omega^{-1}m^{-1}$ होती है।

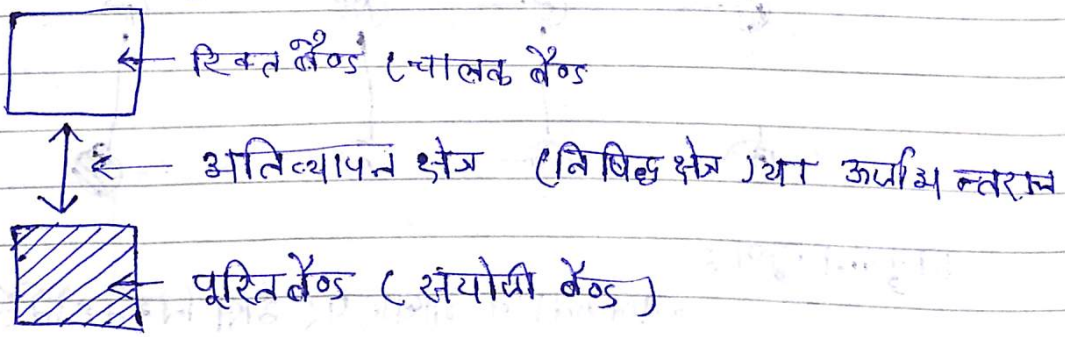
धातुओं में विद्युत चालन या बैण्ड सिद्धान्त :-
बैण्ड सिद्धान्त के आधार पर प्रकार :-

(1) चालक :-
यदि बैण्ड आंशिक रूप से भरा हो या यह बैण्ड एक उच्च ऊर्जा वाले रिक्त चालकता बैण्ड के साथ अतिव्यापन करता है तो e- विद्युत क्षेत्र में आसानी से प्रवाहित हो जाते हैं।

धातु विद्युत का चालक हो जाती है।

अचालक या विद्युत रोधी :-

यदि पूरित संयोजक बैंड एवं आगामी उच्च रिक्त बैंड या चालकता बैंड के मध्य ऊर्जा अन्तराल अधिक होता है तो e- निषिद्ध क्षेत्र को पार नहीं कर पाता है जिसके कारण पदार्थ की चालकता बहुत कम होती है।

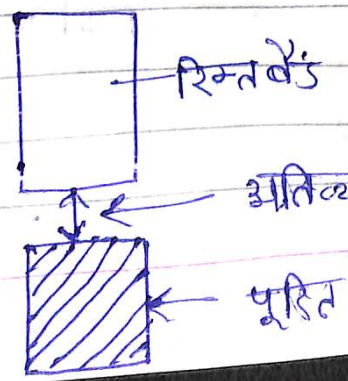


अर्द्धचालक -

इसमें संयोजक बैंड एवं चालक बैंड के मध्य अन्तराल कम होता है जिससे कुछ e- ऊर्जा अन्तराल को पार कर जाते हैं तथा अल्पचालकता दिखाते हैं।

अर्द्धचालकों की चालकता ताप बढ़ाने पर बढ़ती है।

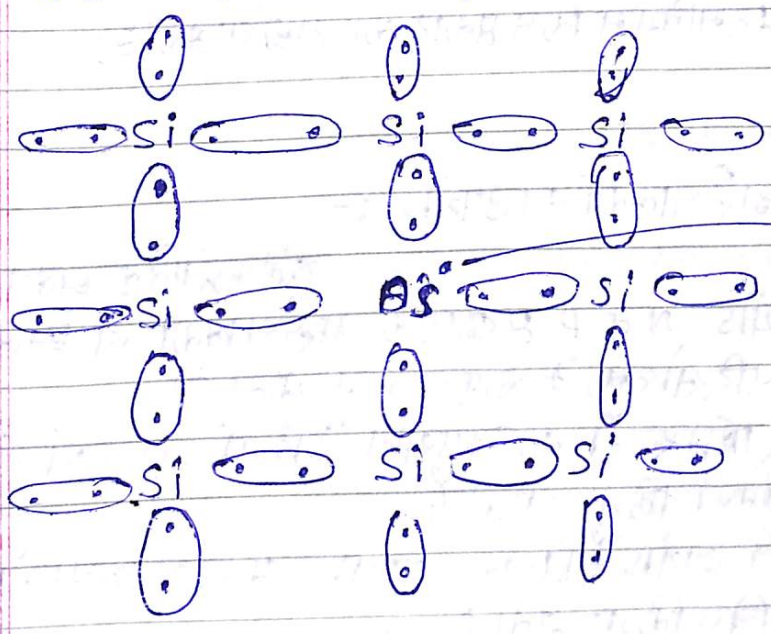
Eg:- सिलिकॉन व जर्मेनियम (इन्हें नैज अर्द्धचालक या आन्तर अर्द्धचालक कहते हैं)



अर्द्धचालकों के प्रकार :-

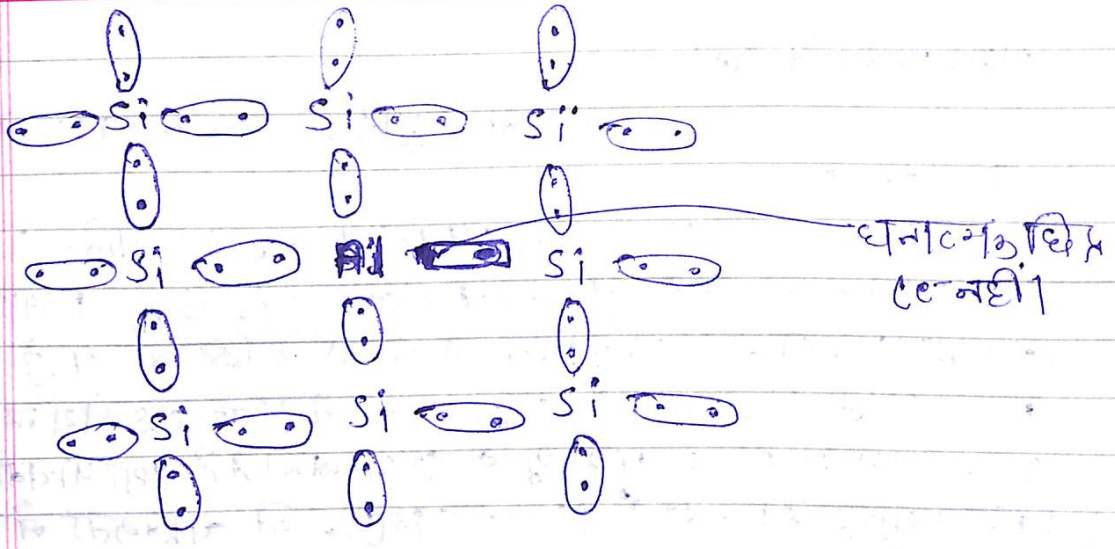
e- धनी अशुद्धियाँ एवं n प्रकार के अर्द्धचालक :-

वर्ग 15 के तत्व (फास्फोरस, आरसेनिक) में पांच सहसंयोजक e- होते हैं को 14 के तत्वों Si, Ge के साथ मिश्रित किया जाता है तो यह 14वें वर्ग के तत्वों के क्रिस्टलों में कुछ जालक स्थल पर आ जाते हैं। पाँच में से चार e- सहसंयोजक बंध अपने पास वाले Si परमाणु के साथ बनाते हैं तथा पाँचवाँ e- विस्थानीकृत हो जाता है यह e- Si व Ge की चालकता में वृद्धि करता है इसे n प्रकार का अर्द्धचालक कहते हैं।



e- न्यून अशुद्धियाँ एवं p प्रकार के अर्द्धचालक :-

13वें वर्ग के तत्वों Al, Ga इसमें तीन सहसंयोजक बंध होते हैं को 14वें वर्ग के तत्व Si, Ge के साथ मिश्रित किया जाता है तो यह 14वें वर्ग के क्रिस्टलों में जालक स्थल पर आ जाते हैं एवं तीन e- अपने निकटतम Si या Ge परमाणु के साथ सहसंयोजक बंध बनाते हैं तथा एक स्थान रिक्त रह जाता है वह स्थान जहाँ चौथा e- नहीं होता है उसे e- रिक्त या e- छिद्र कहते हैं इसे p प्रकार का अर्द्धचालक कहते हैं।



प्रश्न - इंडियम से डोपित जरमेनियम किस प्रकार का अर्द्धचालक है?
P - प्रकार का।

n व P प्रकार के अर्द्धचालकों का उपयोग :-
इलेक्ट्रॉनिक अवयव बनाने में किया जाता है। डायोड N व P प्रकार के अर्द्धचालकों से मिलकर बना होता है इसका उपयोग परिशोधक के रूप में किया जाता है।
npn व pnp ट्रान्जिस्टरों का उपयोग रेडियो या सभी संकेतों की पहचान व प्रवर्धन में किया जाता है।
सौर सैल एक फोटो डायोड है जिसका उपयोग प्रकाश ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में बदलने के लिए किया जाता है।

ठोसों के चुम्बकीय गुण :-
एक परमाणु में प्रत्येक एक सूक्ष्म चुम्बक की तरह व्यवहार प्रदर्शित करता है इसका चुम्बकीय घूर्णन दो प्रकार की गतियों से उत्पन्न होता है।
(1) उसके नाभिक के चारों ओर कक्षीय गति।
(2) उसके अपने अक्ष पर चारों ओर चक्रण गति
→ e⁻ एक आवेशित कण होने के कारण इस प्रकार की गतियाँ उत्पन्न

होती है चुम्बकीय आघुर्ण की इकाई बोर मैग्नॉन होती है।
चुम्बकीय गुणों के आधार पर ठोसो को पाँच भागो में बाटा गया है।

(i) अनुचुम्बकत्व :-
ऐसे ठोस जो चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर दुर्बल आकर्षित होते है अनुचुम्बकीय पदार्थ कहलाते है तथा यह गुण अनुचुम्बकत्व कहलाता है इनमें अयुग्मित e- उपस्थित होते है यह ठोस अनुचुम्बकीय क्षेत्र की उपस्थिति से चुम्बकीय गुण खो देते है।

Eg :- Cu^{+2}, Fe^{+3}, O_2।

e अयुग्मित (MOT सिद्धान्त के कारण)

(ii) प्रतिचुम्बकत्व :-
ऐसे ठोस जो चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर दुर्बल प्रतिकर्षित होते है प्रतिचुम्बकीय पदार्थ कहलाते है इनमें सभी e- युग्मित अवस्था में होते है यह गुण प्रतिचुम्बकत्व कहलाता है।

Eg :-

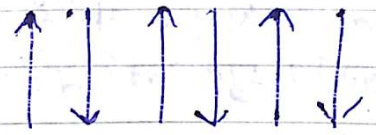
लौह चुम्बकत्व -
ऐसे ठोस जो चुम्बकीय क्षेत्र द्वारा प्रबल आकर्षित होते है लौह चुम्बकीय ठोस कहलाते है यह गुण लौह चुम्बकत्व कहलाता है।
इन ठोसो में अयुग्मित e- उपस्थित होते है यह चुम्बकीय क्षेत्र हटाने पर भी चुम्बकीय गुण प्रदर्शित करते है अर्थात् यह स्थाई रूप से चुम्बकीय गुण ग्रहण करते है इनमें यह गुण सभी अयुग्मित e- की एक ही दिशा में चुम्बकीय आघुर्ण करने के कारण उत्पन्न होता है।

Eg :- Fe, Co, Ni, Gd, CrO_2

↑↑↑↑↑↑ अयुग्मि e⁻

④ प्रतिलौहचुम्बकीय :-

ऐसे ठोस जिनमें अयुग्मित e⁻ की उपस्थिति के कारण अनुचुम्बकीय या लौहचुम्बकीय गुण उपस्थित होने चाहिए लेकिन इनमें उपस्थित अयुग्मित e⁻ का चक्रण एकांतर क्रम में एक दूसरे के विपरीत दिशा में होने के कारण कुल चुम्बकीय गुण शून्य हो जाता है।

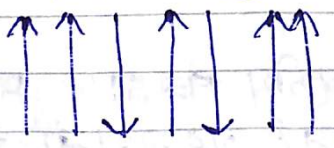


Eg- MnO, MnO_2, Mn_2O_3, FeO, Fe_2O_3 ।

⑤ फेरिचुम्बकत्व (लघुलौहचुम्बकीय) :-

ऐसे ठोस जिनमें चुम्बकीय गुण लौह चुम्बकीय ठोस की तुलना में कम होता है वे फेरि चुम्बकत्व कहलाते हैं।

इनमें सभी अयुग्मित e⁻ का चक्रण एक ही दिशा में नहीं होता है बल्कि कुछ अयुग्मित e⁻ का चक्रण विपरीत दिशा में भी होता है इस कारण इनमें चुम्बकीय गुण स्थाई होता है।



Eg- Fe_3O_4 (मैग्नेटाइट), $MgFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$

क्रिस्टल तंत्र	सम्भव विविधताएं	अक्षीय दूरियाँ अथवा कोर लम्बाई	अक्षीय कोण	उदाहरण
घनीय	आद्य, अंत:केंद्रित फलक केन्द्रित	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	NaCl, यशद-ब्लैंड, Cu
द्विसमलंबाक्ष	आद्य अंत: केन्द्रित	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	श्वेतटिन, SnO_2, TiO_2, $CaSO_4$
त्रिसलंबाक्ष	आद्य, अंत:केंद्रित फलक केन्द्रित अंत्य केन्द्रित	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	विषमलंबाक्ष गंधक, KNO_3, $BaSO_4$

षट्कोणीय त्रिसमनताक्ष	आद्य	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	ग्रेफाइट, ZnO, CdS
अधता (त्रिनोमी)	आद्य	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	कैलसाइट ($CaCO_3$), सिनबार (HgS)
एकनताक्ष	आद्य, अंत्य केन्द्रित	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90°$ $\beta \neq 90°$	एकतताक्ष गंधक, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
त्रिनताक्ष	आद्य	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	$K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, H_3BO_3